

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09. 4. 2004

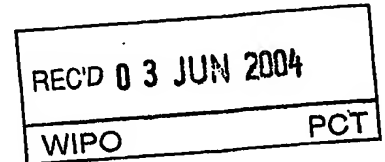
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月30日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-282828  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-282828]

出願人 堺化学工業株式会社  
Applicant(s):

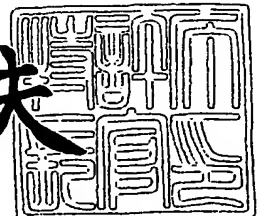


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 SA61  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09K 11/08  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内  
    【氏名】 平山 聖子  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内  
    【氏名】 小林 恵太  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内  
    【氏名】 石井 淳也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内  
    【氏名】 和田 瑞穂  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内  
    【氏名】 中原 慎治  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000174541  
    【氏名又は名称】 堺化学工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100086586  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 安富 康男  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100120019  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 八木 敏安  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 033891  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0004000

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、バリウム及び／又はストロンチウム (a)、マグネシウム (b)、アルミニウム (c)、並びに、ユーロピウム (d) からなる焼成物 (A) と、インジウム化合物、タンゲステン化合物、ニオブ化合物、ビスマス化合物、モリブデン化合物、タンタル化合物、タリウム化合物及び鉛化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物 (B) とを混合する工程 (1)、及び、前記工程 (1) によって得られた混合物又は前記工程 (1) によって得られた混合物の焼成物を酸化性雰囲気下で焼成する工程 (2) により得られるものであり、前記工程 (2) 前に還元性雰囲気下での焼成を少なくとも一回行うことを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

## 【請求項 2】

焼成物 (A) は、更に、インジウム、タンゲステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素 (e) を含有するものである請求項 1 記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

## 【請求項 3】

還元性雰囲気下での焼成は、前記工程 (1) によって得られた混合物に対して行うものである請求項 1 又は 2 記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

## 【請求項 4】

還元性雰囲気下での焼成は、前記バリウム及び／又はストロンチウム (a)、マグネシウム (b)、アルミニウム (c)、並びに、ユーロピウム (d) からなる焼成物 (A) の製造における焼成において行う請求項 1、2 又は 3 記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

## 【請求項 5】

粉体白色度がW値で8.5以上である請求項 1、2、3 又は 4 記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

## 【請求項 6】

インジウム、タンゲステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素 (e) をアルミニウム元素1モルに対して、0.0001～0.01モルの範囲で含有する請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

## 【請求項 7】

2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、下記一般式 (1)；



(式中、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.2$ )

で表される請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

## 【請求項 8】

2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法であって、バリウム及び／又はストロンチウム (a)、マグネシウム (b)、アルミニウム (c)、並びに、ユーロピウム (d) からなる焼成物 (A) と、インジウム化合物、タンゲステン化合物、ニオブ化合物、ビスマス化合物、モリブデン化合物、タンタル化合物、タリウム化合物及び鉛化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物 (B) とを混合する工程 (1)、及び、前記工程 (1) によって得られた混合物又は前記工程 (1) によって得られた混合物の焼成物を酸化性雰囲気下で焼成する工程 (2) からなり、前記工程 (2) 前に還元性雰囲気下での焼成を少なくとも一回行う

ことを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法。

【請求項 9】

焼成物 (A) は、更に、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タ  
ンタル、タリウム及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素 (e) を含有する  
ものである請求項 8 記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】蛍光体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プラズマディスプレイパネル（以下、PDPと記す）等において、種々の蛍光体が使用されている。このような蛍光体のうち、青色蛍光体として  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_2\text{O}_4$  :  $\text{Eu}^{2+}$  等の2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体等が用いられている。

【0003】

このような2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、高温下にさらされたり、蛍光体を励起する為の真空紫外線、紫外線等にさらされたりすると劣化して輝度が低下する。この理由として、加熱により蛍光体表面が酸化作用を受けるため、特に青色蛍光体の発光中心である2価のEuが酸化されて3価となり、2価の青色発光が失われて輝度が低下するというメカニズムが提唱されている。

【0004】

特に、用途によっては成形時に高温での加熱を経ることがあるため、このような問題が顕著になる。例えば、PDPの製造工程においては、背面ガラス板上にリブと呼ばれる隔壁を形成し、各蛍光体はバインダー及び溶剤でペースト化された後に隔壁間にそれぞれ混色することなく塗布される。その後バインダーを焼き飛ばし、前面ガラス板を融着させる目的で、400～500℃で加熱される。このような焼成工程では酸化作用だけではなく、蛍光体以外の誘電体や電極等の材料に元々含まれる水が蒸発するため、結果的に高湿度中での焼成となり、蛍光体に悪影響を及ぼす可能性も示唆されている。そのため、青色蛍光体では加熱焼成工程での輝度低下と発光色シフトを抑制することが大きな課題となっている。

【0005】

蛍光体表面への化学的処理によって劣化を抑制する試みがなされている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3等）。しかし、これらの方法はいずれもホウ素やアンチモン、シリカ等の元素の化合物を表面に被覆することにより輝度低下を防ぐものであり、酸化劣化を完全に防ぐことは困難である。

【0006】

また、着色して粉体白色度が低下した蛍光体は、発生した蛍光を吸収してしまうため機能が低下してしまうという問題がある。このため、蛍光体は、高い粉体白色度を有することが好ましい。蛍光体の輝度低下を防ぐ方法としては、還元性雰囲気下で焼成した後に、酸化性雰囲気下で焼成する蛍光体の製造方法が開示されている（例えば、特許文献4）。しかしながら、このような方法は、アルカリ土類金属ケイアルミン酸塩蛍光体を製造するための方法であり、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得るための方法ではなかった。

【0007】

【特許文献1】特開平10-195428号公報

【特許文献2】特開平10-298548号公報

【特許文献3】特開平10-204429号公報

【特許文献4】特開2002-348570号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記に鑑み、輝度の低下や発光色のシフト等の問題を生じることなく、優れた耐熱性及び真空紫外線や紫外線等に対する耐久性を有し、かつ、粉体白色度の高いアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明は、2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、バリウム及び／又はストロンチウム（a）、マグネシウム（b）、アルミニウム（c）、並びに、ユーロピウム（d）からなる焼成物（A）と、インジウム化合物、タングステン化合物、ニオブ化合物、ビスマス化合物、モリブデン化合物、タンタル化合物、タリウム化合物及び鉛化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物（B）とを混合する工程（1）、及び、上記工程（1）によって得られた混合物又は上記工程（1）によって得られた混合物の焼成物を酸化性雰囲気下で焼成する工程（2）により得られるものであり、上記工程（2）前に還元性雰囲気下での焼成を少なくとも一回行うことを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体である。

上記焼成物（A）は、更に、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素（e）を含有するものであってもよい。

上記還元性雰囲気下での焼成は、上記工程（1）によって得られた混合物に対して行うものであることが好ましい。

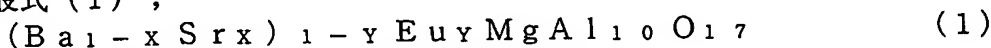
上記還元性雰囲気下での焼成は、前記バリウム及び／又はストロンチウム（a）、マグネシウム（b）、アルミニウム（c）、並びに、ユーロピウム（d）からなる焼成物（A）の製造における焼成において行うことが好ましい。

## 【0010】

上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、粉体白色度がW値で85以上であることが好ましい。

上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素（e）をアルミニウム元素1モルに対して、0.0001～0.01モルの範囲で含有することが好ましい。

上記2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、下記一般式（1）；



（式中、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.2$ ）

で表されることが好ましい。

## 【0011】

本発明は、2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法であって、バリウム及び／又はストロンチウム（a）、マグネシウム（b）、アルミニウム（c）、並びに、ユーロピウム（d）からなる焼成物（A）と、インジウム化合物、タングステン化合物、ニオブ化合物、ビスマス化合物、モリブデン化合物、タンタル化合物、タリウム化合物及び鉛化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物（B）とを混合する工程（1）、及び、上記工程（1）によって得られた混合物又は上記工程（1）によって得られた混合物の焼成物を酸化性雰囲気下で焼成する工程（2）からなり、上記工程（2）前に還元性雰囲気下での焼成を少なくとも一回行うことを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の製造方法でもある。

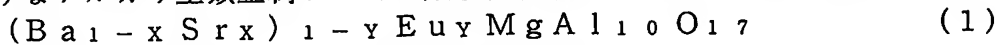
上記焼成物（A）は、更に、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素（e）を含有するものであってもよい。

以下に、本発明を詳細に説明する。

## 【0012】

本発明の蛍光体は、2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、このような蛍光体としては、通常知られているものを使用することができ、例えば、バリウム及び／又はストロンチウム、ユーロピウム、マグネシウム、アルミニ

ウム、酸素からなるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を挙げることができる。このよう  
なアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体としては、下記一般式(1)；



(式中、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.2$ )

で表されるものであることが好ましい。

#### 【0013】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を含有するものである。上記元素は、上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体中に存在するものであっても、上記元素化合物による表面処理のように表面に局在化して存在するものであってもよいが、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体中に存在するものであることが、より好ましい。上記元素としては、2種類以上を同時に含有するものであってもよいし、1種類のみを含有するものであってもよい。上記元素のなかでも、優れた耐熱性及び真空紫外線や紫外線等に対する耐久性を有する蛍光体が得られるため、タングステン、ニオブ、ビスマスがより好ましく、タングステンが最も好ましい。

#### 【0014】

上記インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素は、本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体中にアルミニウム元素1モルに対して、0.0001～0.01モルの範囲で含有することが好ましい。0.0001モルより少ないと添加効果が小さく、0.01モルより多いと、輝度が低くなりすぎるため好ましくない。上記範囲は、使用する元素の種類によって相違するが、例えば、タングステン及び／又はニオブを使用した場合には、上記範囲の下限は、0.0003モル、上限は0.007モルであることが好ましい。更には、上記範囲の下限は0.0005モル、上限は0.003モルであることが最も好ましい。上記元素の含有量は、原料として使用する前駆体化合物において、アルミニウム前駆体化合物と上記元素の前駆体化合物との混合比率によって、特定の範囲内のものとすることができる。

#### 【0015】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、物性に影響を与えない範囲内で、上記元素以外の元素を含有するものであってもよい。但し、不純物が存在すると、輝度や耐熱性、真空紫外線に対する耐久性等に影響を与えるおそれがあるため、必須成分以外の元素は、1%未満であることが好ましい。

#### 【0016】

以下、本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を製造方法に沿って説明する。

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、バリウム及び／又はストロンチウム(a)、マグネシウム(b)、アルミニウム(c)、並びに、ユーロピウム(d)からなる焼成物(A)と、インジウム化合物、タングステン化合物、ニオブ化合物、ビスマス化合物、モリブデン化合物、タンタル化合物、タリウム化合物及び鉛化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物(B)とを混合する工程(1)、及び、上記工程(1)によって得られた混合物又は上記工程(1)によって得られた混合物の焼成物を酸化性雰囲気下で焼成する工程(2)により得られるものであり、更に、上記工程(2)前に還元性雰囲気下での焼成を少なくとも一回行うことにより得られるものである。

#### 【0017】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、インジウム化合物、タングステン化合物、ニオブ化合物、ビスマス化合物、モリブデン化合物、タンタル化合物、タリウム化合物及び鉛化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物(B)を添加し、工程中に少なくとも一回の還元性雰囲気下での焼成する工程を有し、かつ、還元性雰囲気下で焼成する工程の後に酸化性雰囲気化での焼成を行うという特定の焼成方法を選択することによって、蛍光体の白度を十分に保ちつつ、蛍光体の輝度低下や発光色シフトを抑制する

ことができる。

#### 【0018】

上記焼成物 (A) は、バリウム及び／又はストロンチウム (a)、マグネシウム (b)、アルミニウム (c)、並びに、ユーロピウム (d) からなる焼成物であり、例えば、バリウム及び／又はストロンチウム (a)、マグネシウム (b)、アルミニウム (c)、並びに、ユーロピウム (d) のそれぞれの前駆体化合物からなる混合物を焼成することによって得ることができる。

上記前駆体化合物としては特に限定されず、酸化物又は焼成すると酸化物になる化合物であればどのようなものでも用いることができる。

#### 【0019】

バリウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化バリウム、炭酸バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、硫化バリウム、塩化バリウム、水酸化バリウム等を挙げることができる。ストロンチウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、硫化ストロンチウム、塩化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム等を挙げることができる。マグネシウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等を挙げることができる。アルミニウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等を挙げることができる。ユーロピウムの前駆体化合物としては特に限定されず、例えば、酸化ユーロピウム、炭酸ユーロピウム、塩化ユーロピウム、酢酸ユーロピウム等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。

#### 【0020】

上記焼成物 (A) は、更に、インジウム、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素 (e) を含有するものであってもよい。即ち、焼成物 (A) として上記元素を含有するものを使用して上記工程 (1) 及び工程 (2) を行うものであってもよい。

#### 【0021】

上記元素 (e) を含有する上記焼成物 (A) は、(a) ~ (d) のそれぞれの前駆体化合物の混合物に、タングステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素 (e) の前駆体化合物を所望量添加することによって得ることができる。上記元素 (e) の前駆体化合物としては特に限定されず、酸化物又は焼成すると酸化物になる化合物を使用することができ、例えば、以下で詳述する化合物 (B) として使用することができる化合物を挙げることができる。

#### 【0022】

上記前駆体化合物として使用される化合物は、できるだけ高純度であることが好ましく、特に揮発成分以外の不純物を含まないか、含有していても極めて少量であることが好ましい。原料中に不純物が存在していると、得られるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の物性が変化するおそれがあるため、好ましくない。原料としては、すべて純度99%以上のものを使用することが好ましい。上記それぞれの前駆体化合物は、目的とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体における各元素の割合に応じた比となるような割合で配合して、混合物とする。

#### 【0023】

上記焼成物 (A) の製造においては、更に、融剤を使用してもよい。融剤としては特に限定されるものではないが、該焼成物の成長促進剤として機能し、尚且つ組成に影響することなく揮発するものが好ましく、例えば、弗化マグネシウム、弗化アルミニウム等を挙げることができる。

#### 【0024】

上記前駆体化合物及び必要に応じて使用する上記融剤の混合物は、上記各成分を公知の方法によって混合することによって得ることができる。

上記混合の方法は、各成分が単独で凝集することなく均一に混合されるような方法であれば、特に限定されるものではない。具体的には例えば、ボールミルやブレンダー等を使用した乾式混合、溶媒存在下ホモジナイザー等の攪拌機やボールミル、ビーズミル等のメディア粉碎機で湿式混合した後に乾燥する方法、前駆体化合物の水溶性塩類の水溶液を調製して、pH調整剤によりpH調整して所定の組成になるように前駆体化合物の不溶性塩を沈殿させた後、洗浄し乾燥する方法、前駆体化合物の水溶性塩類の水溶液を調製した後に油剤と分散剤でW/O型エマルジョンを調製し、そのエマルジョン液を加熱脱水して得られる前駆体混合物の油性分散液を分別して得る方法等を挙げることができる。

#### 【0025】

上記焼成物(A)は、例えば、大気雰囲気下、窒素と酸素との混合ガス雰囲気下での上記混合物の酸化性雰囲気下での焼成を、任意の回数行うことによって得ることができる。上記焼成は、1000～1700℃の温度で行うことが好ましい。上記任意の酸化性雰囲気下での焼成は、反応温度によって反応時間が異なるものであるが、反応を十分に進行させるためには、例えば、反応時間を0.5～10時間とすることによって、効率良く目的を達成することができる。

#### 【0026】

上記焼成物(A)は、上記混合物の還元性雰囲気下での焼成によっても得ることができる。上記還元性雰囲気下での焼成は、1000～1700℃の範囲で行うことが好ましい。上記焼成温度が1000℃より低いと、発光中心のユーロピウムが充分還元されず、低輝度の蛍光体となる。また、焼成温度が1700℃より高いと粒子が大きくなりすぎて性能が著しく悪くなるおそれがあり、強い粒子間融着のため分散が困難となり均一な蛍光膜形成を著しく阻害するため好ましくない。上記還元性雰囲気下での焼成においては、発光中心であるユーロピウムを還元するために、還元性雰囲気下で焼成することが必要とされるものである。

#### 【0027】

上記還元性雰囲気の条件は、特に限定されるものではないが、例えば、窒素と水素との混合ガス雰囲気下での焼成等を挙げることができる。上記窒素と水素との混合ガス雰囲気下での焼成においては、窒素と水素の混合割合は、99.9/0.1～80/20(体積比)であることが好ましい。

#### 【0028】

上記還元性雰囲気下での焼成は、反応温度によって反応時間が異なるものであるが、反応を十分に進行させるためには、例えば、反応時間を0.5～10時間とすることによって、目的とする焼成物を効率良く得ることができる。

#### 【0029】

上記焼成物(A)は、上記酸化性雰囲気下での焼成を行った後で、上記還元性雰囲気下での焼成を行うことによって得られたものであってもよい。また、上記酸化性雰囲気下での焼成と酸化雰囲気下での焼成を複数回行うことによって得られたものであってもよい。

#### 【0030】

本発明における工程(1)は、上述のようにして得られた焼成物(A)と、インジウム化合物、タングステン化合物、ニオブ化合物、ビスマス化合物、モリブデン化合物、タンタル化合物、タリウム化合物及び鉛化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物(B)とを混合する工程である。

#### 【0031】

上記化合物(B)としては特に限定されず、上記前駆体化合物と同様に、酸化物又は焼成すると酸化物になる化合物であればどのようなものでも用いることができる。インジウム化合物としては特に限定されず、例えば、酸化インジウム、三塩化インジウム、硝酸インジウム、水酸化インジウム、硫酸インジウム等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。タングステン化合物としては特に限定されず、例えば、酸化タングステン、タングステン酸アンモニウム、六塩化タングステン等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。

ニオブ化合物としては特に限定されず、例えば、酸化ニオブ、五酸化ニオブ等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。ビスマス化合物としては特に限定されず、例えば、酸化ビスマス、硝酸ビスマス等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。モリブデン化合物としては特に限定されず、例えば、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、塩化モリブデン等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。

#### 【0032】

タンタル化合物としては特に限定されず、例えば、酸化タンタル、塩化タンタル、弗化タンタル等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。タリウム化合物としては特に限定されず、例えば、酸化タリウム、炭酸タリウム、硝酸タリウム等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。鉛化合物としては特に限定されず、例えば、酸化鉛、炭酸鉛、硝酸鉛等を挙げることができる。また、その金属元素の酸化数についても特に限定されない。

#### 【0033】

上記化合物 (B) としては、上記焼成物 (A) の原料となる前駆体化合物と同様に、できるだけ高純度であることが好ましく、特に揮発成分以外の不純物を含まないか、含有していても極めて少量であることが好ましい。原料中に不純物が存在していると、得られるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の物性が変化するおそれがあるため、好ましくない。原料としては、すべて純度 99% 以上のものを使用することが好ましい。

#### 【0034】

上記工程 (1) における上記焼成物 (A) と上記化合物 (B) の混合方法としては特に限定されず、例えば、ボールミルやブレンダー等を使用した乾式混合、溶媒存在下ホモジナイザー等の攪拌機やボールミル、ビーズミル等のメディア粉碎機で湿式混合した後に乾燥する方法等を挙げることができる。このような方法を用いて、上記工程 (1) を行うことにより、上記焼成物 (A) の解砕と化合物 (B) の混合が同時にできることから好ましい。

#### 【0035】

上記工程 (1) によって得られた混合物を更に焼成してから上記工程 (2) に供するものであってもよい。上記工程 (1) の後の焼成は、酸化性雰囲気下での焼成であっても、還元条件下での焼成であってもよい。酸化性雰囲気下での焼成及び還元性雰囲気下での焼成の焼成条件は、上記焼成物 (A) の製造における焼成と同様のものとして行うことができる。

#### 【0036】

本発明の蛍光体は、上記工程 (2) の前に還元性雰囲気下での焼成を少なくとも一回行うものである。少なくとも一回の還元性雰囲気下での焼成を行うことによって、ユーロピウムが還元されて、十分な輝度を有する蛍光体を得られる。上記還元性雰囲気下での焼成は、上述した工程 (1) で得られた混合物に対して行うものであるか、上記焼成物 (A) を得るための焼成工程において行うことが好ましい。上記焼成物 (A) を得るための焼成工程において、還元性雰囲気下での焼成を行う場合、酸化性雰囲気下での焼成後に、還元性雰囲気下での焼成を行うことが好ましい。

#### 【0037】

本発明における工程 (2) は、上記工程 (1) で得られた混合物を酸化性雰囲気下で焼成する工程である。上記酸化性雰囲気下での焼成を行うことによって、蛍光体の粉体白色度を維持したままで、輝度の低下、発光色シフトの抑制等の目的を達成することができるものである。

#### 【0038】

上記工程 (2) における酸化性雰囲気下での焼成としては特に限定されず、例えば、大気雰囲気下、窒素と酸素との混合ガス雰囲気下での焼成等を挙げることができる。なかでも、付活剤であるユーロピウムの酸化を極力抑えるため、窒素と酸素との混合ガス雰囲気下での焼成が好ましい。上記混合ガスにおける窒素と酸素との割合としては特に限定されないが、ユーロピウムの酸化を抑制するため、窒素/酸素 = 99.9/0.1 ~ 95/5 (

体積比)であることが好ましい。

#### 【0039】

上記窒素と酸素との混合ガスは、焼成初期から終了時まで同じ割合を保持することもできるが、焼成の過程で酸素を注入するものであってもよい。この際、酸素を注入する温度、時間及び時期としては、任意に選ぶことができ、特に限定されない。上記酸化性雰囲気下での焼成は、ユーロピウムの酸化を極力抑えるため、下限500℃、上限1000℃の範囲内で行われることが好ましく、最高到達温度の保持時間は0～20時間で行うことが好ましい。

#### 【0040】

上記酸化性雰囲気下で焼成したアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、解砕することによって粒径を整えることが好ましい。上記解砕において用いる粉碎機は、ハンマーミル、流体エネルギーミル、ミックスラマー等の乾式粉碎機やボールミル、ビーズミル等の湿式粉碎機を用いることができる。上記解砕においては、強粉碎すると蛍光体の特性が著しく悪くなるため、焼成物の状態により、適した粉碎機の選定と最適な条件の設定が必要である。液体サイクロン等の分級操作も適宜利用することができる。なお、上述したような蛍光体の製造方法も、本発明の一部である。

#### 【0041】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、上記方法によって得られるものであるために高い粉体白色度を有するものである。上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の粉体白色度は、W値として85以上であることが好ましい。上記W値は、下記の式(2)に従い、ハンター表色系L(明度)、a(彩度)、b(色相)の各値より算出される。

$$W = 100 - \{ (100 - L)^2 + (a^2 + b^2) \}^{1/2} \quad (2)$$

上記W値が85未満であると、発生した蛍光の吸収が高まり、良好な蛍光体性能が得られない。上記W値は、90以上であることがより好ましい。

#### 【0042】

上記粉体白色度がW値として85以上であるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、発生した蛍光を吸収することがなく、効率よく蛍光を得ることができる点で好ましい。粉体白色度は、添加する化合物(B)の種類や添加量、製造工程における焼成条件や焼成時間等、種々の要因の影響を受けるものである。このため、これらの成分や製造条件を調整することによって、粉体白色度がW値として85以上である蛍光体を得ることができる。

#### 【0043】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、発光色シフトが抑えられているという点でも優れた性質を有する。ここでいう発光色シフトは、上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体の発光の色度変化であって、発光の色度変化が小さいほど、発光色の変化が小さく発光色シフトが抑えられていることを示す。上記発光の色度変化は、輝度計(例えば、大塚電子株式会社製MCPD-3000)を用いて測定した蛍光体の発光の色度(y)を用いて算定すると、下記一般式(3)に従って求めることができる。

$$\Delta y = \text{焼成、紫外線照射等を行った後の発光の色度}(y_2) - \text{蛍光体粉体の発光の色度}(y_1) \quad (3)$$

#### 【0044】

例えば、調製直後と大気中1時間で150℃の割合で昇温し、500℃で1時間保持した後、1時間で150℃の割合で降温する加熱工程後との発光の色度変化( $\Delta y$ )が0.01以下であるような蛍光体は、発光色シフトが抑えられたものであるとみなすことができる。0.01を超えると、発光色の変化が大きく、発光色シフトを抑制する性能が不充分である。上記色度変化は、0.007以下であることがより好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0045】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、耐熱性及び真空紫外線や紫外線に対する耐久性に優れ、輝度の低下や発光色のシフトが生じず、PDP等の用途に好適に使用することができる。更に、上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、高い粉体白色度を

有するため蛍光放射に優れたものである。

【実施例】

【0046】

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1)

炭酸バリウム（分析純度99.39質量%）を24.11g、炭酸ストロンチウム（分析純度99.5質量%）を2.1g、水酸化マグネシウム（分析純度99.5質量%）を8.33g、酸化アルミニウム（分析純度99.27質量%）を73.32g、酸化ユーロピウム（III）（分析純度99.6質量%）を1.26g、弗化アルミニウム（試薬特級）を1.19g各々電子天秤で秤量し、自動乳鉢（日陶科学社製、ANM-150）にて60分間混合した。その後、混合物をアルミナ製のルツボに置いて、大気雰囲気下、1時間に200℃の割合で昇温し、最高温度1500℃にて5時間保持した後、1時間に200℃の割合で降温して焼成した。酸化インジウム（III）（試薬特級）を0.198g電子天秤で秤量し、上記で得られた焼成物と自動乳鉢にて10分間粉碎混合し、焼成物の解砕と添加物の混合を同時に行った。次いで、水素10体積%/窒素90体積%の混合ガスにて還元性雰囲気に保持した電気炉で、1時間に200℃の割合で昇温し、最高温度1500℃にて5時間保持した後、1時間に200℃の割合で降温して還元焼成し、得られた焼成物を自動乳鉢にて10分間解砕した。更に、酸素10体積%/窒素90体積%の混合ガスにて酸化性雰囲気に保持した電気炉で、1時間に200℃の割合で昇温し、最高温度800℃にて1時間保持した後、1時間に200℃の割合で降温して酸化焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて5分間解砕した。以上のようにしてインジウムをアルミニウム元素1モルに対してIn元素として0.001モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体Aを得た。

【0047】

(実施例2)

酸化インジウム（III）（試薬特級）を0.198g加えるかわりに酸化タングステン（VI）（試薬特級）を0.331g加えること以外は実施例1と同様にして、タングステンをアルミニウム元素1モルに対してW元素として0.001モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体Bを得た。

【0048】

(実施例3)

酸化インジウム（III）（試薬特級）を0.198g加えるかわりに酸化ニオブ（V）（試薬特級）を0.190g加えること以外は実施例1と同様にして、ニオブをアルミニウム元素1モルに対してNb元素として0.001モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体Cを得た。

【0049】

(実施例4)

酸化インジウム（III）（試薬特級）を0.198g加えるかわりに酸化ビスマス（III）（試薬特級）を0.333g加えること以外は実施例1と同様にして、ビスマスをアルミニウム元素1モルに対してBi元素として0.001モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体Dを得た。

【0050】

(実施例5)

酸化インジウム（III）（試薬特級）を0.198g加えるかわりに酸化モリブデン（VI）（試薬特級）を0.206g加えること以外は実施例1と同様にして、モリブデンをアルミニウム元素1モルに対してMo元素として0.001モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体Eを得た。

【0051】

(実施例6)

酸化インジウム（III）（試薬特級）を0.198g加えるかわりに酸化タンタル（V

) (試薬特級) を 0.315 g 加えること以外は実施例 1 と同様にして、タンタルをアルミニウム元素 1 モルに対して T a 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 F を得た。

#### 【0052】

(実施例 7)

酸化インジウム (I I I) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに酸化タリウム (I I) (試薬特級) を 0.326 g 加えること以外は実施例 1 と同様にして、タリウムをアルミニウム元素 1 モルに対して T l 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 G を得た。

#### 【0053】

(実施例 8)

酸化インジウム (I I I) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに酸化鉛 (I I) (試薬特級) を 0.319 g 加えること以外は実施例 1 と同様にして、ビスマスをアルミニウム元素 1 モルに対して P b 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 H を得た。

#### 【0054】

(実施例 9)

炭酸バリウム (分析純度 99.39 質量%) を 24.11 g、炭酸ストロンチウム (分析純度 99.5 質量%) を 2.1 g、水酸化マグネシウム (分析純度 99.5 質量%) を 8.33 g、酸化アルミニウム (分析純度 99.27 質量%) を 73.32 g、酸化ユーロピウム (I I I) (分析純度 99.6 質量%) を 1.26 g、弗化アルミニウム (試薬特級) を 1.19 g 各々電子天秤で秤量し、自動乳鉢 (日陶科学社製、ANM-150) にて 60 分間混合した。その後、混合物をアルミナ製のルツボにいて、大気雰囲気下、1 時間に 200℃ の割合で昇温し、最高温度 1500℃ にて 5 時間保持した後、1 時間に 200℃ の割合で降温して焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて 10 分間解砕した。次いで、水素 10 体積% / 窒素 90 体積% の混合ガスにて還元性雰囲気中に保持した電気炉で、1 時間に 200℃ の割合で昇温し、最高温度 1500℃ にて 5 時間保持した後、1 時間に 200℃ の割合で降温して還元焼成した。酸化タングステン (V I) (試薬特級) を 0.331 g 電子天秤で秤量し、上記で得られた焼成物と自動乳鉢にて 10 分間粉碎混合し、焼成物の解砕と添加物の混合を同時に行った。更に、酸素 10 体積% / 窒素 90 体積% の混合ガスにて酸化性雰囲気中に保持した電気炉で、1 時間に 200℃ の割合で昇温し、最高温度 800℃ にて 1 時間保持した後、1 時間に 200℃ の割合で降温して酸化焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて 5 分間解砕した。以上のようにしてタングステンをアルミニウム元素 1 モルに対して W 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 I を得た。

#### 【0055】

(実施例 10)

酸化タングステン (V I) (試薬特級) を 0.331 g 加えるかわりに酸化モリブデン (V I) (試薬特級) を 0.206 g 加えること以外は実施例 9 と同様にして、タングステンをアルミニウム元素 1 モルに対して M o 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 J を得た。

#### 【0056】

(実施例 11)

酸化タングステン (V I) (試薬特級) を 0.331 g 加えるかわりに酸化ビスマス (I I I) (試薬特級) を 0.333 g 加えること以外は実施例 9 と同様にして、ニオブをアルミニウム元素 1 モルに対して B i 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 K を得た。

#### 【0057】

(比較例 1)

炭酸バリウム (分析純度 99.39 質量%) を 24.11 g、炭酸ストロンチウム (分析

純度 99.5 質量%) を 2.1 g、水酸化マグネシウム (分析純度 99.5 質量%) を 8.33 g、酸化アルミニウム (分析純度 99.27 質量%) を 73.32 g、酸化ユーロピウム (III) (分析純度 99.6 質量%) を 1.26 g、酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g、弗化アルミニウム (試薬特級) を 1.19 g 各々電子天秤で秤量し、自動乳鉢 (日陶科学社製、ANM-150) にて 60 分間混合した。その後、混合物をアルミナ製のルツボにいて、大気雰囲気下、1 時間に 200℃ の割合で昇温し、最高温度 1500℃ にて 5 時間保持した後、1 時間に 200℃ の割合で降温して焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて 10 分間解砕した。次いで、水素 10 体積% / 窒素 90 体積% の混合ガスにて還元性雰囲気中に保持した電気炉で、1 時間に 200℃ の割合で昇温し、最高温度 1500℃ にて 5 時間保持した後、1 時間に 200℃ の割合で降温して還元焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて 10 分間解砕した。以上のようにしてインジウムをアルミニウム元素 1 モルに対して In 元素として 0.001 モル含有する、酸化性雰囲気下の焼成をしないアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 L を得た。

**【0058】**

(比較例 2)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに酸化タングステン (VI) (試薬特級) を 0.331 g 加えること以外は比較例 1 と同様にして、タングステンをアルミニウム元素 1 モルに対して W 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 M を得た。

**【0059】**

(比較例 3)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに、酸化ニオブ (V) (試薬特級) を 0.190 g 加えること以外は比較例 1 と同様にして、ニオブをアルミニウム元素 1 モルに対して Nb 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 N を得た。

**【0060】**

(比較例 4)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに、酸化ビスマス (III) (試薬特級) を 0.333 g 加えること以外は比較例 1 と同様にして、ビスマスをアルミニウム元素 1 モルに対して Bi 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 O を得た。

**【0061】**

(比較例 5)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに、酸化モリブデン (VI) (試薬特級) を 0.206 g 加えること以外は比較例 1 と同様にして、モリブデンをアルミニウム元素 1 モルに対して Mo 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 P を得た。

**【0062】**

(比較例 6)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに、酸化タンタル (V) (試薬特級) を 0.315 g 加えること以外は比較例 1 と同様にして、タンタルをアルミニウム元素 1 モルに対して Ta 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 Q を得た。

**【0063】**

(比較例 7)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに、酸化タリウム (III) (試薬特級) を 0.326 g 加えること以外は比較例 1 と同様にして、タリウムをアルミニウム元素 1 モルに対して Tl 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 R を得た。

## 【0064】

(比較例 8)

酸化インジウム (III) (試薬特級) を 0.198 g 加えるかわりに、酸化鉛 (II) (試薬特級) を 0.319 g 加えること以外は比較例 1 と同様に、鉛をアルミニウム元素 1 モルに対して Pb 元素として 0.001 モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体 S を得た。

## 【0065】

(粉体白色度測定方法)

実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 8 で得られたアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を用いて、直径 10 mm、深さ 5 mm の容器内に充填して表面を平滑にした後、カラーメーター (スガ試験機株式会社製、商品名: SM カラーコンピューター、SM-4) にてハンター表色系 L、a、b 値を測定し、W 値を計算した。結果を表 1 に示す。

## 【0066】

【表 1】

	添加元素	添加時期	酸化焼成	L	a	b	W
実施例 1	In	還元焼成 直前	あり	94.2	0.01	-2.87	93.4
実施例 2	W		あり	94.8	0.18	-2.80	94.1
実施例 3	Nb		あり	93.8	-0.10	-3.25	93.0
実施例 4	Bi		あり	91.5	0.05	-2.60	91.1
実施例 5	Mo		あり	91.8	0.16	-2.52	91.4
実施例 6	Ta		あり	94.4	-0.02	-2.63	93.8
実施例 7	Tl		あり	90.5	0.14	-3.10	90.0
実施例 8	Pb		あり	94.1	0.02	-2.85	93.4
実施例 9	W	酸化焼成 直前	あり	94.3	0.10	-3.76	93.2
実施例 10	Mo		あり	94.3	0.27	-4.55	92.7
実施例 11	Bi		あり	95.0	0.94	-3.66	93.8
比較例 1	In	大気焼成 直前	なし	88.7	-0.34	-4.49	87.8
比較例 2	W		なし	87.6	0.15	-1.40	87.5
比較例 3	Nb		なし	91.9	-0.57	-3.87	91.0
比較例 4	Bi		なし	70.6	0.65	-1.38	70.5
比較例 5	Mo		なし	86.7	0.11	-1.60	86.7
比較例 6	Ta		なし	74.6	1.87	-0.99	74.5
比較例 7	Tl		なし	85.8	-0.43	-5.51	84.8
比較例 8	Pb		なし	93.0	0.55	-4.06	91.9

## 【0067】

表 1 より、本発明の蛍光体は、比較例で得られた同一の添加元素を有する蛍光体よりも高い粉体白色度を有することが示された。

## 【0068】

## (比較例9)

炭酸バリウム（分析純度99.39質量%）を24.11g、炭酸ストロンチウム（分析純度99.5質量%）を2.1g、水酸化マグネシウム（分析純度99.5質量%）を8.33g、酸化アルミニウム（分析純度99.27質量%）を73.32g、酸化ユーロピウム（III）（分析純度99.6質量%）を1.26g、弗化アルミニウム（試薬特級）を1.19g 各々電子天秤で秤量し、自動乳鉢（日陶科学社製、ANM-150）にて60分間混合した。その後、混合物をアルミナ製のルツボに置いて、大気雰囲気下、1時間に200℃の割合で昇温し、最高温度1500℃にて5時間保持した後、1時間に200℃の割合で降温して焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて10分間解砕した。次いで、水素10体積%/窒素90体積%の混合ガスにて還元性雰囲気中に保持した電気炉で、1時間に200℃の割合で昇温し、最高温度1500℃にて5時間保持した後、1時間に200℃の割合で降温して還元焼成した。更に、酸素10体積%/窒素90体積%の混合ガスにて酸化性雰囲気中に保持した電気炉で、1時間に200℃の割合で昇温し、最高温度800℃にて1時間保持した後、1時間に200℃の割合で降温して酸化焼成した後、酸化インジウム（III）（試薬特級）を0.198g 電子天秤で秤量し、上記で得られた焼成物と自動乳鉢にて10分間粉碎混合し、焼成物の解砕と添加物の混合を同時に行った。以上のようにしてインジウムをアルミニウム元素1モルに対してIn元素として0.001モル含有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体Tを得た。

## 【0069】

## (比較例10)

酸化インジウムを0.198g 加えないこと以外は実施例1と同様にしてアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体Uを得た。

## 【0070】

## (比較例11)

炭酸バリウム（分析純度99.39質量%）を24.11g、炭酸ストロンチウム（分析純度99.5質量%）を2.1g、水酸化マグネシウム（分析純度99.5質量%）を8.33g、酸化アルミニウム（分析純度99.27質量%）を73.32g、酸化ユーロピウム（分析純度99.6質量%）を1.26g、弗化アルミニウム（試薬特級）を1.19g 各々電子天秤で秤量し、自動乳鉢（日陶科学社製、ANM-150）にて60分間混合した。その後、混合物をアルミナ製のルツボに置いて、大気雰囲気下、1時間に200℃の割合で昇温し、最高温度1500℃にて5時間保持した後、1時間に200℃の割合で降温して焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて10分間解砕した。次いで、水素10体積%/窒素90体積%の混合ガスにて還元性雰囲気中に保持した電気炉で、1時間に200℃の割合で昇温し、最高温度1500℃にて5時間保持した後、1時間に200℃の割合で降温して還元焼成した後、得られた焼成物を自動乳鉢にて10分間解砕した。以上のようにして添加元素を含有せず、酸化性雰囲気下の焼成もしないアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体Vを得た。

## 【0071】

## (耐熱性試験方法及び真空紫外線照射による劣化試験方法)

実施例1~11及び比較例9~11で得られた蛍光体を用いて、粉体輝度の測定及び真空紫外線照射による劣化試験を行った。試験に際して、得られた蛍光体の粉体そのものの発光の輝度と発光の色度（y値）を、粉体白色度の測定と同じ方法で測定試料を作成し、大塚電子株式会社製MCPD-3000輝度計を用いて測定した。その後、紫外線を照射するための試験片を次のように調製した。得られた蛍光体とエチルセルロース（ダウケミカル社製、STD-10）及びターピネオール（試薬特級）を、質量換算比でそれぞれ17.5:1:9の割合で混合し、フーバー式マラーにて分散したものを蛍光体ペーストとし、その蛍光体ペーストを用いてスライドガラスに乾燥膜厚が20μmになるように2cm×2cmの面積に成膜した後、大気中500℃にて20分間焼成してバインダーや溶剤成分を除去した。以上のようにして得られた焼成膜を試験片として、まず膜の輝度と色度（

y 値) を測定した後、ウシオ電機社製真空紫外線ランプを用いて、5 Pa 以下の真空中で 147 nm の紫外線を各試験片につき 2 時間照射した。

#### 【0072】

焼成膜の発光の色度 (y 値) - 粉体時の発光の色度 (y 値) を色度変化  $\Delta y$  と定義し、変化量を比較した。また、真空紫外線照射前後の輝度を測定し、(照射後の輝度/照射前の輝度)  $\times 100$  を輝度維持率と定義して算出し、輝度維持率により焼成前後の各試料の劣化度合いを比較した。結果を表 2 に示す。表 2 に示す輝度は、それぞれの試験の輝度の測定値を、比較例 9 の粉体の輝度の測定値を 100 とした相対輝度として換算した値を輝度として表した。

#### 【0073】

【表 2】

	添加 元素	添加 時期	酸化 焼成	粉体 輝度	膜 輝度	真空紫外線 照射後輝度	輝度 維持率	色度変化 $\Delta y$
実施例1	In	還元 焼成 直前	あり	106	104	97	93	0.004
実施例2	W		あり	110	108	105	97	0.000
実施例3	Nb		あり	112	111	108	97	0.001
実施例4	Bi		あり	101	99	94	95	0.002
実施例5	Mo		あり	105	103	97	94	0.002
実施例6	Ta		あり	100	99	90	91	0.003
実施例7	Tl		あり	106	102	94	92	0.003
実施例8	Pb		あり	103	98	90	92	0.004
実施例9	W	酸化 焼成 直前	あり	115	113	108	96	0.000
実施例10	Mo		あり	102	101	96	95	0.001
実施例11	Bi		あり	98	97	90	93	0.001
比較例9	In	酸化焼 成後	あり	99	96	84	88	0.006
比較例10	-	-	あり	100	97	86	89	0.006
比較例11	-	-	なし	130	116	98	83	0.031

#### 【0074】

実施例により得られた蛍光体は、比較例により得られた蛍光体よりも真空紫外線照射後の輝度が 10 % 以上向上し、真空紫外線による劣化が極めて抑制されていることが示された。また、比較例 11 は、輝度は高いが発光色シフトが大きいことに比べ、実施例 1 ~ 11 の蛍光体はその発光の色度変化が非常に小さく、発光色シフトが抑制されていることが示された。

実施例 1 ~ 8 の蛍光体、実施例 9 ~ 11 の蛍光体はそれぞれインジウム、タンゲステン、ニオブ、ビスマス、モリブデン、タンタル、タリウム及び鉛の添加工程は異なるが、真空紫外線照射後の輝度が向上し、劣化が極めて抑制されていることが示されたが、最終工程である酸化雰囲気下での焼成を行った後にインジウムを添加した比較例 9 では劣化の抑制効果が見られないばかりでなく、輝度が低下することが示された。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0075】

本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、加熱時及び真空紫外線照射時における経時劣化や発光色のシフトが著しく抑えられ、輝度維持性能に優れた蛍光体であるため、PDP等に応用した場合の製造工程での劣化等を抑制することができるものである。更に、本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、高い粉体白色度を有し、蛍光反射性に優れた蛍光体であるため、発生した蛍光の吸収による機能低下が生じない。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

## 【課題】

輝度の低下や発光色のシフト等の問題を生じることなく、優れた耐熱性及び真空紫外線や紫外線等に対する耐久性を有し、かつ、粉体白色度の高いアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体及びその製造方法を提供する。

## 【解決手段】

2価のユーロピウムを付活剤とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、バリウム及び／又はストロンチウム（a）、マグネシウム（b）、アルミニウム（c）、並びに、ユーロピウム（d）からなる焼成物（A）と、インジウム化合物、タングステン化合物、ニオブ化合物、ビスマス化合物、モリブデン化合物、タンタル化合物、タリウム化合物及び鉛化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物（B）とを混合する工程（1）、及び、上記工程（1）によって得られた混合物又は上記工程（1）によって得られた混合物の焼成物を酸化性雰囲気下で焼成する工程（2）により得られるものであり、上記工程（2）前に還元性雰囲気下での焼成を少なくとも一回行うアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-282828
受付番号	50301263902
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 7月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月30日

特願 2 0 0 3 - 2 8 2 8 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 7 4 5 4 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 6 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府堺市戎之町西1丁1番23号

氏 名

堺化学工業株式会社